

## 간장 및 마가린중의 식염함량의 전기화학적 측정법

이종혁 · 이병호\*

경성대학교 컴퓨터공학과, \*동의대학교 식품영양학과

### Electrochemical Measurement of Salt Content in Soysauce and Margarine

Jong-Hyeok Lee and Byeong-Ho Lee\*

Department of Computer Engineering, Kyung Sung University, Pusan, Korea

\*Department of Food and Nutrition, Dong Eui University, Pusan, Korea

#### Abstract

A new devised conductivity meter was used in the rapid and convenient determination of salt contents of soysauce and margarine. The equation (1)~(5) was set up between the electric conductivity (x) for 100 times diluted solution of soysauce and the salt contents (y).

$$y = 0.083x - 1.253 \text{ (at } 15^\circ\text{C)} \quad (1)$$

$$y = 0.077x - 2.062 \text{ (at } 20^\circ\text{C)} \quad (2)$$

$$y = 0.071x - 2.686 \text{ (at } 25^\circ\text{C)} \quad (3)$$

$$y = 0.066x - 3.153 \text{ (at } 30^\circ\text{C)} \quad (4)$$

$$y = 0.062x - 3.522 \text{ (at } 35^\circ\text{C)} \quad (5)$$

$$y = (-0.001139t + 0.0999)x + (-0.126t + 0.557) \text{ (temperature range; } 15\text{--}35^\circ\text{C)} \quad (6)$$

$$y = \text{salt contents [\%]}, x = \text{conductivity } [\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}], t = \text{temp. } [^\circ\text{C}]$$

The salt contents could be estimated by the equation (1)~(6) and the measured conductivity. The estimated salt contents agreed with that determined by conventional method within 0.27[%] as salt contents. For margarine, the equation (7) was setup between the conductivity (x) and the salt contents (y)

$$y = 0.00266x + 0.057 \text{ (at } 20^\circ\text{C)} \quad (7)$$

$$y = \text{salt contents [\%]}, x = \text{conductivity } [\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

The salt contents estimated with the equation (7) and the measured conductivity agreed with that determined by conventional method within 0.028[%] as salt contents. The electric conductivity obtained with conductivity meter could be a valuable criteria salt contents test of Korean soysauce and margarine determining in a few second or minute by handy compact portable meter.

Key words: soysauce and margarine, salt contents, conductivity.

## 서 론

식품에 관련된 전기화학적인 최근의 연구로는 단백질 용액의 포말안정성에 관한 Kato 등<sup>(1)</sup>의 보고가 있고 어육의 신선도 측정에 관한 이<sup>(2)</sup>의 발표가 있으며 그 밖에 마이요네스와 Worcester sauce 그리고 마가린 중의 식염함량의 측정에 관한 Okayama<sup>(3,4)</sup> 등의 보고가 있다. 또 식품중의 유기산의 함량과 전기전도도에 관한 다수의 연구<sup>(5-10)</sup>가 있고 당첨량의 전기화학적 측정에 관한 여

러가지 보고<sup>(11-14)</sup>가 있으나 간장과 마가린 중의 식염농도와 전기화학적 연구는 찾아볼 수 없다.

간장은 우리나라의 오랜 전통식품으로서 1910년 이후부터 개량식 양조법이 도입되어 공장단위로 생산하게 되었으며<sup>(15)</sup> 1990년 말 현재 장류 제조업체는 80개 업체이며 여기서 연간 167,000 Kt를 생산, 추정수요량 416,700 Kt중 40.0%를 공급하고<sup>(16)</sup> 있는 실정이다.

가정이나 또는 대량의 제품을 제조하고 있는 생산현장에서는 가장 많은 성분인 식염함량을 연일 측정하여야 하므로 보다 신속히 정확도가 높고 간편한 분석방법이 절실히 요구되고 있다. 그러나 종래 실시되고 있는 식품중의 식염농도의 측정방법중 Mohr법은 널리 사용되고 있는 일반적인 방법이지만 아미노산, 단백질 및 유기산이

Corresponding author: Jong-Hyeok Lee, Department of Computer Engineering, Kyung Sung University, 110-1, Daeyeon-dong, Namgu, Pusan, 608-736, Korea

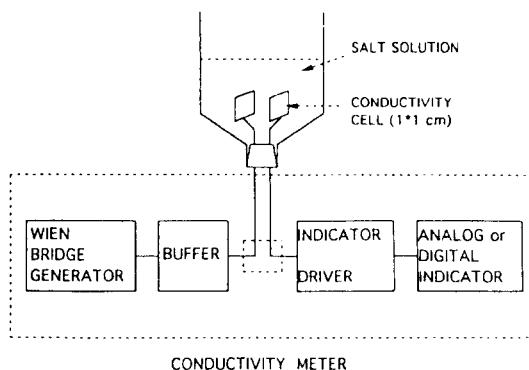


Fig. 1. Diagram of conductivity meter

공존하면 정확한 종점을 얻기 어렵고, 또 지시약을 사용하기 때문에 시료의 차색으로 종점의 판별이 불명확할 뿐 아니라 과대치가 나오므로 적절한 보정치(0.97~0.99)를 곱하여 구하는 불편이 따른다. 또 은적정법은 숙련된 조작이 요하며 은의 적정폐액의 처리에도 문제가 있다. 또 나트륨 전극법은 산성용액에서는 사용이 불가능하고 공존하는 양이온의 영향을 받기가 쉽다. 염광법과 원자흡광법(AA법)도 방해물질의 간섭제거에 세심한 주의가 필요하고 많은 시간(1시간 이상)이 소요된다.

본 연구에서는 시료들의 전기화학적 성질에 의한 식염함량을 측정하기 위하여 휴대가 간편한 conductivity meter를 제작하여 전기전도도를 측정한 결과 상기한 종래방법보다 정확도가 떨어지지 않으면서도 신속(3분 이내)하게 식염함량을 측정할 수 있어 그 실용성이 높음을 인정하여 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

간장: 우리나라에서 시판되고 있는 국간장과 진간장 그리고 가정에서 양조한 간장 20종을 수집하여 그 종 식염농도의 차가 뚜렷한 12종을 골라 종류수로 100배 회석하여 측정에 사용하였다.

마가린: 시판 마가린 15종을 수집, 그 종 conductivity의 차가 뚜렷한 10종을 골라 100배 회석하여 측정에 사용하였다.

### 실험 장치

Conductivity meter는 교류용 브리지의 방법<sup>(2)</sup>을 개량하여 제작하였다. 본 실험에서 사용한 probe는 몰리브덴을 재료로 한, 가로 세로 1cm인 극판 두개를 1cm 거리로 고정한<sup>(1)</sup> 후 전극을 연결하여 사용하였다. 정현파 600 Hz를 발진하기 위하여 Wien bridge를 사용하였고 식염농도에 따라 conductivity의 변화에 따른 발진주파수와 발진 파형의 크기 변화를 최소로 하기 위하여 Buffer stage를 2단 사용하였으며, 이의 블럭도를 Fig. 1에

Table 1. Change in conductivity for 100 times diluted korean saysause at measured temperatures

$(\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \times 100$

Sample No.	Salt Content %	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	14.78±0.02	185±1.2	220±1.1	240±1.1	268±1.5	295±2.2
2	15.84±0.03	204±1.2	232±1.1	260±1.4	290±1.4	310±1.4
3	16.20±0.03	215±1.2	240±1.3	270±1.5	292±1.5	320±2.4
4	20.00±0.02	256±1.3	287±1.1	320±2.0	360±1.6	376±1.5
5	21.30±0.05	269±1.1	310±1.1	335±1.1	375±2.1	406±2.1
6	22.35±0.15	280±1.2	320±2.0	350±2.0	385±2.0	420±2.3
7	23.20±0.07	295±1.2	330±1.2	360±1.2	395±2.1	440±2.1
8	24.12±0.10	302±1.2	341±1.4	380±2.0	410±2.0	460±2.2
9	25.65±0.02	330±2.1	355±1.2	405±1.6	435±1.6	480±2.1
10	27.50±0.05	345±2.0	380±2.0	430±2.1	465±2.3	—
11	28.00±0.03	349±1.0	401±1.4	430±2.2	472±2.2	—
12	28.30±0.02	350±2.0	400±2.0	433±2.1	480±2.3	—

나타내었다. 제작한 probe의 교정을 위하여 각 온도에서 0.01 N KCl solution method에 맞도록 조정하였다<sup>[17]</sup>.

### 전기전도도의 측정

제작한 conductivity meter로써 molybdenum cell에 100배 회석한 시료를 잡기게 하여 간장은 15±1°C, 20±1°C, 25°C, 30±1°C 및 35±1°C로 항온하여 3번씩 측정하였고, 마가린은 종류수로 100배 회석하여 에멀젼을 파괴한 다음 20±1°C로 항온하여 3번씩 측정하였다.

### 식염농도의 측정

Mohr법<sup>[18]</sup>으로 측정한 값과 원자흡광법(A·A ; Varian Spectra AA-30)으로 측정한 값을 평균하여(이)하 종래법, Conventional Method) 취하였다.

## 결과 및 고찰

### 간장

시료간장을 각각 100배로 회석하여 15±1°C, 20±1°C, 25±1°C, 30±1°C 그리고 35±1°C에서 항온하여 conductivity를 측정하고 종래 식염농도 측정법에 의거한 식염함량(%)을 Table 1에 나타내었다. 주어진 데이터에서 식염농도와 전기전도도는 비례관계가 있었으므로, Gauss의 최소자승법<sup>[19]</sup>을 이용하여 이들의 관계에서 아래와 같은 직선식을 얻었다.

$$15^{\circ}\text{C} \quad y = 0.083x - 1.253 \quad (1)$$

$$20^{\circ}\text{C} \quad y = 0.077x - 2.062 \quad (2)$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad y = 0.071x - 2.686 \quad (3)$$

$$30^{\circ}\text{C} \quad y = 0.066x - 3.153 \quad (4)$$

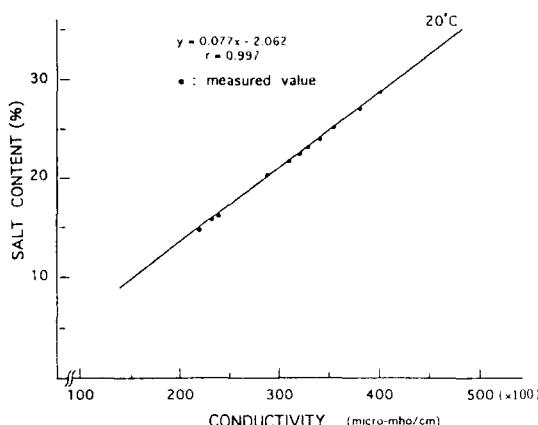
$$35^{\circ}\text{C} \quad y = 0.062x - 3.522 \quad (5)$$

y : 식염농도 [%], x : conductivity [ $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

**Table 2. Comparison of salt contents in korean soysauce estimated from conventional method and proposed method at 20°C**

	Conductivity ( $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) × 100	Salt (%)			A-B	A-B
		A	B	C		
1	220 ± 1.1	14.78 ± 0.02	14.88 ± 0.01	14.80 ± 0.05	0.10	0.02
2	232 ± 1.1	15.84 ± 0.03	15.80 ± 0.01	15.72 ± 0.05	0.04	0.12
3	240 ± 1.3	16.20 ± 0.03	16.42 ± 0.01	16.33 ± 0.06	0.22	0.13
4	287 ± 1.1	20.00 ± 0.02	20.04 ± 0.01	19.91 ± 0.05	0.04	0.09
5	310 ± 1.1	21.30 ± 0.05	21.81 ± 0.01	21.67 ± 0.05	0.51	0.37
6	320 ± 2.0	22.35 ± 0.15	22.58 ± 0.02	22.43 ± 0.13	0.23	0.08
7	330 ± 1.2	23.20 ± 0.07	23.35 ± 0.01	23.19 ± 0.05	0.15	0.01
8	341 ± 1.4	24.12 ± 0.10	24.20 ± 0.01	24.03 ± 0.07	0.08	0.09
9	355 ± 1.2	25.65 ± 0.02	25.27 ± 0.01	25.09 ± 0.05	0.38	0.56
10	380 ± 2.0	27.50 ± 0.05	27.20 ± 0.02	27.00 ± 0.13	0.30	0.50
11	401 ± 1.4	28.00 ± 0.03	28.82 ± 0.01	28.60 ± 0.06	0.82	0.60
12	400 ± 2.0	28.30 ± 0.02	28.74 ± 0.02	28.53 ± 0.13	0.44	0.23
		Average	0.27	0.233		

A: Conventional Method, B, C: Proposed Method by eq. (2), (6)



**Fig. 2. Relationship between salt contents and conductivity for 100 times diluted solution of soysauces at 20°C**

식 (1)~(5)에서 간장의 식염농도와 전기전도도는 서로 직선관계를 가지면서 온도에 비례하고, 특히 온도의 의존도가 크다는 것을 기울기를 통하여 알 수 있다. 따라서 임의의 온도에서 conductivity를 알고 있을 때 식염농도를 구하는 식을 얻으려면 Gauss의 최소자승법을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

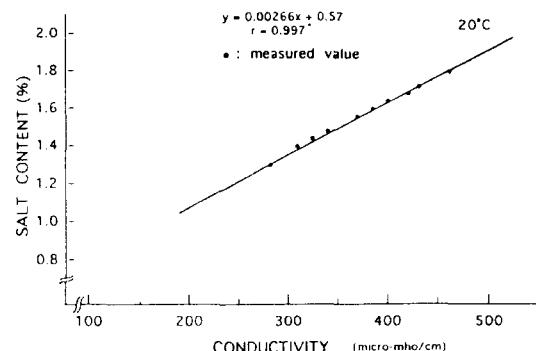
$$y = (-0.001139t + 0.0999)x + (-0.126t + 0.557) \quad (6)$$

(temperature range; 15~35°C)

y : 식염농도 [%], t : 온도 [°C]

x : conductivity [ $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

Table 2에 종래방법과 식 (2), (6)에서 얻은 식염농도 및 편차를 나타내었으며, 20°C에서 conductivity에 의한



**Fig. 3. Relationship between salt contents and conductivity of margarine. It was diluted with 100 times of water**

**Table 3. Comparison of salt contents in margarine estimated from conventional method and proposed method**

	Conductivity ( $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Salt (%)		A-B
		A	B	
1	285 ± 0.2	1.30 ± 0.01	1.32 ± 0.01	0.02
2	310 ± 0.2	1.40 ± 0.01	1.42 ± 0.01	0.02
3	325 ± 0.2	1.44 ± 0.01	1.44 ± 0.02	0.00
4	340 ± 0.3	1.48 ± 0.01	1.46 ± 0.01	0.02
5	370 ± 0.3	1.56 ± 0.01	1.52 ± 0.01	0.04
6	385 ± 0.2	1.60 ± 0.01	1.56 ± 0.01	0.04
7	400 ± 0.2	1.64 ± 0.02	1.58 ± 0.01	0.06
8	420 ± 0.3	1.68 ± 0.05	1.62 ± 0.03	0.04
9	430 ± 0.3	1.72 ± 0.01	1.70 ± 0.02	0.02
10	460 ± 0.2	1.80 ± 0.01	1.78 ± 0.02	0.02
		Average	0.028	

A: Conventional Method, B: Proposed Method (by eq. 7)

식염농도를 Fig. 2에 나타내었다. Table 2에서 식 (2), (6)에서 얻은 식염농도와 종래방법과의 편차는 각각 0.27 [%], 0.23[%] 내에서 일치하고 있어 이 회귀직선식을 이용하여 보다 정확한 식염함량을 측정할 수 있음을 알 수 있었다. 또 상관계수가 양자 모두 0.997로서 높은 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 마가린

마가린을 중류수로 100배 회색 균질화한 용액을 0°C로 냉각한 후 여과하고 그 여액을 20±1°C에서 conductivity를 측정하여 식염함량을 구하고, Gauss의 최소자승법으로 conductivity와 식염농도의 관계식을 구하면 식 (7)과 같으며 이를 Fig. 3에 나타내었다.

$$y = 0.00266x + 0.57 \quad (7)$$

y : 식염농도 [%], x : conductivity [ $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

간장의 경우처럼 회귀직선의 정확도를 검토하기 위하

여 Table 3에 실측 conductivity와 회기직선식 (7)에서 산출한 식염함량과 종래법으로 측정한 식염함량을 비교하여 나타내었다. 그 결과 양자는 평균편차 0.028[%]로 잘 일치하고 있음을 확인하였으므로 이 회기직선을 이용하여 정확한 식염함량을 측정할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

## 요 약

한국 간장과 마가린의 식염함량을 효율적이고 신속하게 측정하기 위하여 시판 간장과 가정에서 양조한 간장, 그리고 마가린을 선정하여 전기전도도(conductivity)를 이용한 측정법을 설정하였다. Wien bridge를 사용하여 제작한 conductivity meter로 측정한 값과 식염농도와의 사이에 다음 직선식이 성립하였다.

$$\text{간장: } 15^{\circ}\text{C} \quad y = 0.083x - 1.253 \quad (1)$$

$$20^{\circ}\text{C} \quad y = 0.077x - 2.062 \quad (2)$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad y = 0.071x - 2.686 \quad (3)$$

$$30^{\circ}\text{C} \quad y = 0.066x - 3.153 \quad (4)$$

$$35^{\circ}\text{C} \quad y = 0.062x - 3.522 \quad (5)$$

$$y = (-0.001139t + 0.0999)x + (-0.126t + 0.557) \quad (6)$$

(temperature range; 15~35°C)

x : conductivity [ $\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]

y : 식염농도 [%], t : 온도 [°C]

20°C에서 식 (2)와 실측 전기전도도에서 산출한 식염함량과 종래법(Mohr법, A·A법)으로 정량한 값의 편차는 0.27[%]이었다. 그리고 Table 2에서 |A-C|의 평균편차가 0.23[%]에 불과하므로 식 (6)에 의거하여 임의의 온도에서 측정한 conductivity는 별도의 온도 보정없이 식염함량을 산출할 수 있다.

**마가린:** 마가린을 100배 희석하여 에멀존을 파괴한 다음 20°C에서 측정한 전기전도도와 종래법으로 정량한 식염함량간에는 다음 식이 성립되었고 편차는 평균 0.028[%]로써 정확성의 양호한 일치를 보였다.

$$y = 0.00266x + 0.57 \quad (7)$$

y : 식염농도 [%], x : conductivity [ $\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]

이상의 결과로 보아 저자들이 제작한 conductivity meter는 간장과 마가린의 식염함량을 종래의 분석방법보다 정확도가 떨어지지 않으면서도 신속(수조내지 3분 이내)하게 측정할 수 있으며 또 휴대가 간편하여 생산현장에서 이용도가 매우 높을 것으로 기대된다.

## 감사의 말

본 연구는 1991년도 산학협동재단 학술연구비로 이루어졌음을 밝히며 아울러 감사드리는 바입니다.

## 문 헌

- Kato, A., Atsunobu, T., Naotoshi, M. and Kunihiko,

K.: Determination of foaming properties of proteins by conductivity measurements. *J. Food Sci.*, **48**, 62 (1983)

- Lee, B.H.: Determination of freshness of fish meat using electric conductivity meter. *Bull. Korean Soc. Sci. Fish.*, **22**(5), 219(1989)
- Okayama, K.I., Matsumoto, K. and Harada, S.: Electrochemical measurement of salt and acetic acid content in mayonnaise. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **26**(9), 383 (1979)
- Okayama, K.I., Matsumoto, K., Yamamoto, M. and Osajima, Y.: Determination method based on conductometry for salt in Worcester sauces and margarine. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **27**(1), 40(1980)
- Okayama, K.I., Matsumoto, K. and Yamamoto, M.: Application of organic weak base aqueous solution system for electrochemical measurement of organic acid content. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **27**(4), 179(1980)
- Okayama, K.I., Matsumoto, K. and Yamaji, H.: Application of Water-pyridine solvent system for electrochemical measurement of organic acid content. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **25**(10), 570(1978).
- Hashinaga, F., Nagayoshi, M. and Sawamura, M.: Electrical method for measuring quality of citrus fruits. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **19**(11), 526(1972)
- Osajima, Y., Matsumoto, K. and Okayama, K.I.: Study on sourness of food and its electrochemical measurement (part I). *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **23**(6), 262(1976)
- Osajima, Y., Matsumoto, K. and Okayama, K.I.: Study on sourness of food and its electrochemical measurement (part II). *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **24**(3), 136(1977)
- Osajima, Y., Matsumoto, K. and Okayama, K.I.: Study on sourness of food and its electrochemical measurement (part III). *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **24**(5), 221(1977)
- Nomura, T., Ukeda, H., Matsumoto, K. and Osajima, Y.: Flow injection analysis system for conductometric measurement of sugar content. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **32**(8), 576(1985)
- Nomura, T., Yuge, H., Matsumoto, K. and Osajima, Y.: A cell design for measuring sugar content of citrus juice. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **30**(2), 68(1983)
- Nomura, T., Nakamizo, M., Nakashima, M. and Sakane, Y.: A new electrochemical method for measuring sugar content of citrus juice based on conductometry. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **28**(7), 381(1981)
- Nomura, T., Sakamoto, Y., Matsumoto, K. and Osajima, Y.: A new method for the determination of sugar content in cow's milk. *Bull. Nippon Sho. Kog.*, **32**(3), 223 (1985)
- Lee, C.J. and Koh, H.S.: Standardization of Korean soysauce. *Korean J. Food Sci. Tech.*, **8**(4), 247(1976)
- 농수축산신문 : 한국식품연간, 460(1991)
- Yellow Springs Instrument Co. Inc.: YSI Operating manual. 15(1983)
- 日本食品工業學會 : 食品分析法. 光琳, 111(1985)
- Maron, M.J.: Numerical Analysis. Macmillan, 188(1982)